



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1907943 B

(45) 授权公告日 2011.09.21

(21) 申请号 200610108354.3

(22) 申请日 2006.08.02

(30) 优先权数据

102005036930.8 2005.08.05 DE

(73) 专利权人 塞拉尼斯化学品欧洲有限公司

地址 德国克龙贝格

(72) 发明人 J·施塔姆 B·林内 S·赫斯

H·J·萨克斯 M·泽尔 M·J·拜尔

B·努贝尔 M·瓦格纳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 69/15 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1051035 A, 1991.05.01, 全文.

审查员 周元

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

分离乙酸乙烯酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从乙烯与乙酸和氧气于气相中在含有钨或钨化合物的催化剂上反应形成的气体混合物中分离乙酸乙烯酯的方法,其中将在循环气体洗涤器中得到的乙酸溶液循环至第一蒸馏塔(预脱水塔)中。

1. 一种从在乙烯与乙酸和氧气于气相中在含有钨或钨化合物的催化剂上反应而形成

的气体混合物中分离乙酸乙烯酯的方法,该方法包括:

- a) 将离开所述反应区的气体混合物供入第一蒸馏塔,
- b) 将离开第一蒸馏塔顶部的气体混合物冷却至 $-20 \sim +50^{\circ}\text{C}$, 其中所得的冷凝液分离成水相和有机相,
- c) 取出步骤 b) 中形成的水相,
- d) 将步骤 b) 中形成的全部或部分有机相作为反流循环至步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔的顶部, 以及取出未用作反流的部分有机相,
- e) 在洗涤塔中通过至少 90% 浓度的乙酸水溶液洗涤步骤 b) 中未冷凝的含有乙酸乙烯酯的气体, 以及在底部得到含有乙酸乙烯酯的乙酸溶液,
- f) 将来自步骤 a) 的含有乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸和水的塔底产物供入收集容器中, 以及将加压液体减压以形成气体,
- g) 将步骤 f) 的减压中得到的液体供入第二蒸馏塔中, 以及从其底部上方的富集区取出含有乙酸乙酯的侧线料流,
- h) 将来自步骤 g) 的含有乙酸和水的全部或部分塔底产物用于步骤 e) 中的气体洗涤,
- i) 将来自步骤 g) 的塔顶蒸气冷却, 其中所得的冷凝液分离成水相和有机相,
- j) 取出步骤 i) 中形成的水相,
- k) 将步骤 i) 中形成的部分有机相作为反流循环至步骤 g) 中使用的第二蒸馏塔的顶部, 以及取出残留物, 其中
 - l) 通过泵送循环首先将来自步骤 e) 中使用的洗涤塔的部分塔底产物冷却, 以及将其循环至步骤 e) 中使用的洗涤塔的底部, 取出残留物, 将取出的该部分加热到至少 30°C 的温度以及将其供入步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔的较低部分,
 - m) 将步骤 d) 中取出的残留有机相减压, 将所述减压中形成的气体与步骤 f) 中形成的气体合并, 以及将合并的气体返回至所述过程中,
 - n) 将步骤 m) 中得到的有机相与步骤 i) 中得到的有机相合并以及将步骤 k) 中取出的未用作反流的有机相的残留部分供入第三蒸馏塔,
 - o) 将来自步骤 n) 中第三蒸馏塔的塔顶产物冷却, 以及分离出所得的低沸点物和所得的水,
 - p) 将来自步骤 n) 中第三蒸馏塔的塔底产物供入第四蒸馏塔,
 - q) 在步骤 p) 中使用的第四蒸馏塔的顶部取出纯乙酸乙烯酯。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 1) 中, 将从所述洗涤塔取出的塔底产物加热到 $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中将步骤 1) 中取出的塔底产物在从该塔底部计算的第 2 至第 15 塔板处供入步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中一项或多项所述的方法, 其中将步骤 1) 中取出的塔底产物循环至步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔中以使得来自第一蒸馏塔底部的流出物的温度为 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中一项或多项所述的方法, 其中在步骤 f) 的收集容器中, 将来自步骤 a) 的塔底产物减压至 $0.02\text{MPa} \sim 0.2\text{MPa}$ 的压力。

6. 根据权利要求 1～5 中一项或多项所述的方法,其中在步骤 m) 中,将步骤 d) 中取出的残留有机相供入减压容器中,以及将其减压至 0.02MPa～0.2MPa 的压力。

7. 根据权利要求 1～6 中一项或多项所述的方法,其中选择步骤 b) 中的冷却温度以及步骤 b) 中形成的在步骤 d) 中用作反流的有机相的比例以使得几乎所有乙酸乙酯存在于步骤 a) 的第一蒸馏塔的塔底产物中。

8. 根据权利要求 1～7 中一项或多项所述的方法,其中增大在步骤 d) 中未用作反流的部分有机相,以及在步骤 n) 的相分离器中合并的有机相包含非常少的乙酸乙酯。

9. 根据权利要求 1～8 中一项或多项所述的方法,其中在步骤 n) 中,作为反流循环的被合并的有机相的量仅为来自第二蒸馏塔的塔顶蒸气含有非常少量的乙酸和乙酸乙酯所需要的量。

10. 根据权利要求 1～9 中一项或多项所述的方法,其中在步骤 o) 中,作为反流返回至第三蒸馏塔的冷却塔顶产物的量是使得足够部分的所述低沸点物和水分离出来所需要的量。

11. 根据权利要求 1～10 中一项或多项所述的方法,其中在步骤 a) 中首先在逆流换热器中通过较冷的循环气体将离开所述反应区的气体混合物冷却至 115℃～150℃,以及仅在此之后供入所述第一蒸馏塔。

12. 根据权利要求 2 所述的方法,其中在步骤 1) 中,将从所述洗涤塔取出的塔底产物加热到 60℃～100℃的温度。

13. 根据权利要求 3 所述的方法,其中将步骤 1) 中取出的塔底产物在从该塔底部计算的第 5 至第 10 塔板处供入步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔。

14. 根据权利要求 5 所述的方法,其中在步骤 f) 的收集容器中,将来自步骤 a) 的塔底产物减压至 0.1MPa～0.15MPa 的压力。

15. 根据权利要求 6 所述的方法,其中在步骤 m) 中,将步骤 d) 中取出的残留有机相供入减压容器中,以及将其减压至 0.1MPa～0.15MPa 的压力。

分离乙酸乙烯酯的方法

[0001] 本发明涉及从乙烯与乙酸和氧气于气相中在含有钯或钯化合物的催化剂上反应而形成的气体混合物中分离乙酸乙烯酯的方法,其中将在循环气体洗涤器中得到的乙酸溶液循环至第一蒸馏塔中。

[0002] 通过乙烯与乙酸和氧气或含氧气体于气相中在固定床催化剂上反应而制备乙酸乙烯酯是已知的。该反应通常在 1 ~ 2.5MPa 的压力和 100 ~ 250℃ 的温度下进行。合适的催化剂包含贵金属成分和活化剂成分。所述贵金属成分包含钯和 / 或其化合物;此外,也可以存在金或其化合物。所述活化剂成分包含镉和 / 或第一主族元素和 / 或第二主族元素的化合物。这些活性成分被施加在微细形式的载体上,并且一般使用二氧化硅或氧化铝作为载体材料。

[0003] 一般而言,所述催化剂的钯含量为 0.5 ~ 5 重量%。

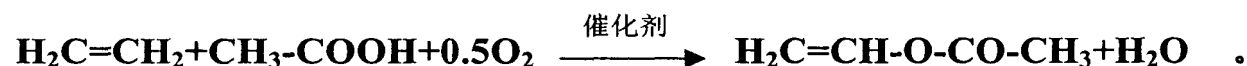
[0004] 如果使用金或其一种化合物,则其添加比例为 0.01 ~ 4 重量%。

[0005] 同样地,各活化剂的添加比例一般为 0.01 ~ 4 重量%。在所示的全部三个百分含量的情况下,所述成分的金属部分分别基于所述担载催化剂的总质量。优选以下催化剂:钯 / 碱金属元素 / 镉和钯 / 金 / 碱金属元素,其中钯和金可以作为金属或化合物存在于成品催化剂中,以及优选钾作为碱金属元素。以羧酸盐形式、特别是作为乙酸盐使用钾。

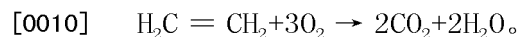
[0006] 特别优选所述催化剂乙酸钯 / 乙酸钾 / 乙酸镉和乙酸钯 / 乙酐金酸钡 (barium acetoaurate) / 乙酸钾。

[0007] 在多步催化过程中,以等摩尔量形成乙酸乙烯酯和水,如以下总方程式所示:

[0008]



[0009] 不能完全避免的乙烯完全氧化反应会形成 CO_2 和水:



[0011] 因此,每摩尔乙酸乙烯酯获得大于 1 摩尔的水;一般而言,水的重量约为所形成的乙酸乙烯酯重量的四分之一。

[0012] 除了 CO_2 之外,形成包括乙酸乙酯在内的少量其他副产物,其比例为所形成的乙酸乙烯酯的约 1000 ~ 2000 重量 ppm。

[0013] 在所述纯乙酸乙烯酯中只允许不大于 250 重量 ppm 的少量乙酸乙酯。除去乙酸乙酯需要大量能量,并且现有技术提出了多种在除去乙酸乙酯和其他副产物而纯化乙酸乙酯过程中降低能耗的方法。

[0014] 用于所述反应的混合物含有多倍于化学计量所需量的乙烯。因此,乙烯转化率相对较低(约 10%),并且必须将未反应的乙烯循环至所述反应区。通常以多步过程将乙酸乙烯酯从所述气态反应产物的混合物中分离出来。

[0015] 在 DE-A1-3422575 描述的方法中,将离开乙酸乙烯酯反应器的热气体混合物供入在无额外加热的条件下操作的第一蒸馏塔(被称为预脱水塔),所述气体混合物主要由乙烯、乙酸、乙酸乙烯酯、水、二氧化碳、氧气和惰性物质(例如氮气和氩气)组成以及含

有乙酸乙酯。将离开该塔顶部的气体混合物首先在换热器中与供回所述预脱水塔的反流 (runback) 接触, 从而冷却该气体混合物并且相应地加热该反流。然后该气体混合物从所述换热器进入冷凝器。此处液化的物料被收集在收集容器中, 在那里分离成水相和有机相。将所述水相排出, 同时将全部或部分有所述机相作为反流循环至该预脱水塔的顶部。

[0016] 在所述冷凝器中未液化的物料包含仍呈气态的乙酸乙烯酯。在使用乙酸作为洗涤液 (scrubbing liquid) 操作的洗涤塔 (被称为循环气体洗涤器) 中将其从所述气体混合物中洗涤出来。将残留尾气循环至所述反应器中。如果不是所有来自所述预脱水塔冷凝液的液化有机相被用作供回该预脱水塔的反流, 那么在另外的容器中收集来自所述循环气体洗涤器底部的流出物和来自所述预脱水塔冷凝液的液化有机相的残留物。

[0017] 在所述预脱水塔底部得到含有乙酸乙烯酯、乙酸和大约一半反应水以及副产物的混合物。另一半反应水已经在引入能量的情况下被分离出来, 并形成当冷却来自所述预脱水塔顶部的蒸气时形成的冷凝液的水相。

[0018] 将来自该预脱水塔的底部产物首先供入又被称为粗乙酸乙烯酯收集容器的收集容器中, 然后在被称为共沸蒸馏塔的第二蒸馏塔中对其进行处理。作为塔顶产物得到被水饱和的乙酸乙烯酯, 并得到含有乙酸乙酯的侧线料流以及作为循环乙酸循环至该体系的塔底产物。将所述含有乙酸乙酯的侧线料流排出。将未作为反流返回至所述第二蒸馏塔顶部的被水饱和的乙酸乙烯酯与来自所述循环气体洗涤器底部的流出物和来自所述预脱水塔的冷凝液的液化有机相的残留物合并。

[0019] 然后将该混合物供入另外的被称为脱水塔的第三蒸馏塔中。将来自该塔顶部的蒸气在冷凝后基本上全部作为反流循环。侧线采出料流被分离成水相和有机相, 并且然后将所述水相排出以及将所述有机相返回至所述塔中。在所述脱水塔底部取出干燥的乙酸乙烯酯 / 乙酸混合物, 并供入另外的被称为纯乙酸乙烯酯塔的第四塔中。在该塔中, 作为塔顶产物得到几乎不含乙酸乙酯的乙酸乙烯酯, 同时将来自该塔的含有乙酸、高沸点物以及痕量乙酸乙烯酯和乙酸乙酯的塔底物在排出子料流之后循环至所述过程中。

[0020] 由 EP-A2-0423658 已知用于处理乙酸乙烯酯的已知方法的另一变化方案。在该变化方案中, 不将来自所述循环气体洗涤器的底部产物直接与在所述共沸蒸馏塔中得到的含水乙酸乙烯酯合并, 而是首先将其供入另一塔中, 在那里作为塔顶产物得到乙酸乙烯酯 / 水共沸混合物, 以及作为塔底产物得到被循环至所述过程的乙酸。将在所述附加塔中得到的含水乙酸乙烯酯与从所述共沸蒸馏塔得到的被水饱和的乙酸乙烯酯合并, 并通过与 DE-A1-3244575 方法相应的方法在下游的脱水塔和纯乙酸乙烯酯塔中对其进行处理。EP-A2-0423658 的方法需要与 DE-A1-3422575 的方法大约相同的蒸馏能量用于分离除去乙酸乙酯, 但是塔中需要较少数量的塔板, 从而导致较低的投资成本。来自所述预脱水塔的乙酸乙烯酯的未冷凝部分 (其是通过所述循环气体洗涤器中的乙酸而洗涤出来, 并作为乙酸溶液得到的) 以及来自所述预脱水塔的冷凝液的有机相基本上不含有乙酸乙酯, 因而从这些乙酸乙烯酯料流中高能耗地除去乙酸乙酯是不必要的。然而, 该方法变化方案需要运行附加蒸馏塔将来自所述循环气体洗涤器底部的流出物分级。

[0021] 用于回收纯乙酸乙烯酯的已知处理方法仍具有一些缺点。因此, 来自循环气体洗涤器底部的流出物和来自预脱水塔底部的流出物含有相当大量的溶解形式的气体, 特别是乙烯。因此, 在粗乙酸乙烯酯收集容器中对来自预脱水塔底部和来自循环气体洗涤器的流

出物进行减压会释放显著量的循环气体,所述循环气体必须在可以将其返回至所述反应回路之前在循环气体压缩机中高能量消耗地进行压缩。一般而言,所述粗乙酸乙烯酯从 0.5 ~ 2.0MPa 的压力减压至 0.02 ~ 0.2MPa 的压力。在所述减压过程中形成的气体主要包含乙烯以及二氧化碳、氮气和他惰性气体如氩气以及有机成分如乙酸和少量的乙酸乙酯和乙酸乙酯。该气体又被称为循环至该过程中的循环气体。

[0022] 所述已知处理方法的特点在于,将从来自循环气体洗涤器底部的流出物得到的乙酸溶液与来自共沸蒸馏塔的塔顶产物的被水饱和的乙酸乙烯酯和来自预脱水塔的冷凝液的液化有机相的残留物合并。由于这个原因,必须高能耗地从其中分离出乙酸的乙酸混合物被供至进一步纯化步骤,所述步骤在下游脱水塔和纯乙酸乙烯酯塔中进行。此外,必须使用对乙酸不敏感的耐腐蚀材料构造所述脱水塔和纯乙酸乙烯酯塔。

[0023] 同样,来自所述预脱水塔的未作为反流返回至该预脱水塔顶部的冷凝液仍含有一定量的乙酸乙酯。由于该料流只在共沸蒸馏塔之后与在那里作为塔顶产物得到的被水饱和的乙酸乙烯酯合并,因此为向下游脱水塔和纯乙酸乙烯酯塔提供了含有乙酸乙酯并且从其中只有以高能耗才可以分离出乙酸乙酯的料流。

[0024] 最后,希望在该处理过程中尽可能早的步骤中改善地除去水和乙酸乙酯,从而尽可能大量地降低被携带通过整个处理过程的这些不希望物质的量以及避免在纯乙酸乙酯蒸馏时相关的高能耗的除去作用。

[0025] 因此,本发明提供了一种从在乙烯与乙酸和氧气于气相中在含有钯或钯化合物的催化剂上反应而形成的气体混合物中分离乙酸乙烯酯的方法,该方法包括:

[0026] a) 将离开所述反应区的气体混合物供入第一蒸馏塔,

[0027] b) 将离开第一蒸馏塔顶部的气体混合物冷却至 -20 ~ +50℃,其中所得的冷凝液分离成水相和有机相,

[0028] c) 取出步骤 b) 中形成的水相,

[0029] d) 将步骤 b) 中形成的全部或部分有机相作为反流循环至步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔的顶部,以及取出未用作反流的部分有机相,

[0030] e) 在洗涤塔中通过至少 90% 浓度的乙酸水溶液洗涤步骤 b) 中未冷凝的含有乙酸乙烯酯的气体,以及在底部得到含有乙酸乙烯酯的乙酸溶液,

[0031] f) 将来自步骤 a) 的含有乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸和水的塔底产物供入收集容器中,以及将加压液体减压以形成气体,

[0032] g) 将步骤 f) 的减压中得到的液体供入第二蒸馏塔中,以及从其底部上方的富集区取出含有乙酸乙酯的侧线料流,

[0033] h) 将来自步骤 g) 的含有乙酸和水的全部或部分塔底产物用于步骤 e) 中的气体洗涤,

[0034] i) 将来自步骤 g) 的塔顶蒸气冷却,其中所得的冷凝液分离成水相和有机相,

[0035] j) 取出步骤 i) 中形成的水相,

[0036] k) 将步骤 i) 中形成的部分有机相作为反流循环至步骤 g) 中使用的第二蒸馏塔的顶部,以及取出残留物,其中

[0037] l) 通过泵送循环首先将来自步骤 e) 中使用的洗涤塔的部分塔底产物冷却,以及将其循环至步骤 e) 中使用的洗涤塔的底部,取出残留物,将取出的该部分加热到至少 30℃

的温度以及将其供入步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔的较低部分,

[0038] m) 将步骤 d) 中取出的残留有机相减压, 将所述减压中形成的气体与步骤 f) 中形成的气体合并, 以及将合并的气体返回至所述过程中,

[0039] n) 将步骤 m) 中得到的有机相与步骤 i) 中得到的有机相合并以及将步骤 k) 中取出的未用作反流的有机相的残留部分供入第三蒸馏塔,

[0040] o) 将来自步骤 n) 中第三蒸馏塔的塔顶产物冷却, 以及分离出所得的低沸点物和所得的水,

[0041] p) 将来自步骤 n) 中第三蒸馏塔的塔底产物供入第四蒸馏塔,

[0042] q) 在步骤 p) 中使用的第四蒸馏塔的顶部取出纯乙酸乙烯酯。

[0043] 在步骤 a) 中, 优选首先在逆流换热器中通过较冷的循环气体将离开所述反应区的气体混合物冷却至 $115^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$, 所述循环气体因而被加热和然后被循环至所述反应。在该步骤中, 不发生所述可液化成分的冷凝, 以及将所述气体混合物供入又被称为预脱水塔的第一蒸馏塔中。

[0044] 步骤 b) 中形成的有机相的量取决于该步骤中进行冷却所达到的温度。将来自步骤 b) 的未用作步骤 d) 的反流的那部分有机相取出, 以及在步骤 m) 中将其从 $0.5 \sim 2.0\text{MPa}$ 的压力减压至 $0.02 \sim 0.2\text{MPa}$, 优选减压至 $0.1 \sim 0.15\text{MPa}$ 。在步骤 n) 中, 将所得的液体与来自第二蒸馏塔的冷凝塔顶产物的有机相合并, 所述第二蒸馏塔又被称为共沸蒸馏塔 (步骤 i)。优选在该共沸蒸馏塔的相分离器中将所述两个有机相合并。在步骤 n) 中, 将未作为反流返回至所述共沸蒸馏塔的顶部的有机相部分供入又被称为脱水塔的第三蒸馏塔。

[0045] 优选选择步骤 b) 的冷却温度以及步骤 b) 中形成的在步骤 d) 中用作反流的有机相的比例以使得非常少量的乙酸乙烯酯但优选所有乙酸乙酯存在于步骤 a) 的塔底产物中。

[0046] 本发明运行方式的特征在于步骤 e) 中使用的洗涤塔的操作以及来自所述洗涤塔底部的流出物循环至步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔的较低部分的操作。来自所述洗涤塔 (又被称为循环气体洗涤器) 的部分塔底物通过泵进行循环, 其中将来自所述洗涤塔的围绕该泵送回路传送的那部分塔底产物冷却。使用本领域技术人员熟知的手段例如换热器冷却所述塔底产物。将不围绕该泵送回路传送的那部分塔底产物从该洗涤塔中取出, 加热到至少 30°C , 优选 $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$, 特别是 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度, 并供入步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔的较低部分。为了实现加热, 有利地将来自所述洗涤塔泵送出的塔底产物通过换热器。

[0047] 优选在从该塔底部计算的第 2 至第 15 塔板处、特别是在第 5 至第 10 塔板处将来自步骤 1) 的经加热的塔底产物供入第一蒸馏塔中。

[0048] 由于来自步骤 e) 中洗涤塔的经加热的塔底产物循环至步骤 a) 中使用的第一蒸馏塔的较低部分, 因此来自该洗涤塔底部的流出物的温度显著升高, 而不使用该措施时所述流出物的温度一般为 $30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。此处, 在第一步骤中, 首先将所述塔底物例如在换热器中加热到至少 30°C 、优选 $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、特别是 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度。当将来自循环气体洗涤器的所得经加热的塔底产物供入第一蒸馏塔的较低部分时, 该料流被再次加热, 一般加热至 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度, 该温度也与来自第一蒸馏塔的塔底产物的温度相对应。对来自所述洗涤塔的塔底物的加热可降低所述气态组分在所述乙酸、粗乙酸乙烯酯中的溶解度。所述气态组分, 尤其是乙烯和二氧化碳, 经由第一蒸馏塔的顶部被较大程度地驱出, 并在所述

处理过程中非常早的位置处被返回至所述气体回路。因此所述粗产物的减压可导致形成较少的气体。在又被称为粗乙酸乙烯酯收集容器的收集容器中进行所述减压,从 0.5MPa ~ 2.0MPa 的压力减压至 0.02MPa ~ 0.2MPa、优选 0.1MPa ~ 0.15MPa 的压力。在减压中得到的气体又被称为循环气体,并主要含有乙烯以及附加的二氧化碳和其他惰性气体如氮气和氩气以及有机成分如乙酸和少量的乙酸乙烯酯和乙酸乙酯。因此,在将所述循环气体循环至该过程中需要较少量的能量以将循环气体再次压缩到所述反应器的压力。因此,通过根据本发明的对来自步骤 e) 中洗涤塔的塔底物进行循环而从循环气体压缩机中减去一些负荷,这样可显著节省能量。

[0049] 此外,将所述来自洗涤塔的乙酸溶液供入第一蒸馏塔的较低部分,优选在从该塔底部计算的第 2 至第 15 塔板处、尤其是在第 5 至第 10 塔板处供入,可以达到洗涤效果。将乙酸乙酯洗涤到第一蒸馏塔的底部,并经由底部排出。

[0050] 乙酸乙烯酯存在于第一蒸馏塔的塔底产物中,存在于在步骤 e) 中形成的在步骤 1) 中循环至第一蒸馏塔的较低部分的乙酸洗涤溶液中,以及存在于在步骤 b) 中形成的未用作步骤 d) 中反流的那部分有机相中。这三个料流的乙酸乙烯酯含量取决于装置的运行模式,并对实施本发明方法而言不是关键性的。

[0051] 来自第一蒸馏塔的塔顶产物仅包含非常少量的乙酸乙酯,以及步骤 d) 中循环的反流和未用作反流的那部分有机相的乙酸乙酯含量低,并可以在不采用除去乙酸乙酯所需的其他措施的条件对其进行进一步处理。为此目的,将取出的有机相在步骤 m) 中减压,并将所得的液体与步骤 i) 中从又被称为共沸蒸馏塔的第二蒸馏塔的塔顶产物得到的有机相合并。将部分被合并的有机相作为反流循环至共沸蒸馏塔的顶部。将残留物供入又被称为脱水塔的第三蒸馏塔(步骤 n)。

[0052] 在步骤 m) 的减压中得到的气体又被称为循环气体,并具有与步骤 f) 中得到的循环气体大致相同的组成。将这两个循环气体料流合并,然后在循环气体压缩机中进行压缩,随后循环至所述过程中。有利地将纯化的循环气体与步骤 e) 的乙酸洗涤中得到的尾气合并,所述尾气又被称为循环气体。将被合并的气体料流压缩,在排出含有惰性物质的部分之后将其再次循环至所述乙酸乙烯酯反应器中。

[0053] 将来自第二蒸馏塔的至少一部分塔底产物(步骤 g)) 用于步骤 e) 的气体洗涤。该塔底产物主要含有乙酸,并含有不大于 10 重量%的水。优选将步骤 e) 中不必要的那部分塔底产物在排出小部分以除去高沸点物和聚合物之后作为循环乙酸循环至所述反应器中。

[0054] 在步骤 n) 中,来自步骤 i) 和 m) 的作为反流循环的被合并的有机相的量优选仅为来自第二蒸馏塔的塔顶蒸气含有非常少量的乙酸乙酯所需要的量。将此目的不必要的那部分有机相供入又被称为脱水塔的第三蒸馏塔中。

[0055] 在步骤 o) 中,来自第三蒸馏塔的冷凝塔顶产物不全部用作反流,而是将足以分离出低沸点物和水的那部分取出。

[0056] 在步骤 p) 中,将基本上由干燥乙酸乙烯酯组成的第三蒸馏塔的塔底产物供入称为纯乙酸乙烯酯塔的第四蒸馏塔中,从该塔中取出作为塔顶产物的纯乙酸乙烯酯(步骤 q)。

[0057] 在要求保护的用于处理乙酸乙烯酯的方法中所使用的第一、第二、第三和第四蒸馏塔在对利用所述装置的能力而言合适的温度、压力和回流比下运行。

[0058] 通过图 1 来说明本发明方法。未显示本身已知的措施,例如添加稳定剂。

[0059] 将含有乙烯、氧气和 CO_2 以及惰性物质和少量有机成分如乙酸的又被称为循环气体的循环气体混合物经管线 (1) 供入设计成板式塔的乙酸气化器 (2) 中,其中气体料流加载有经管线 (3) 供入的乙酸。将离开乙酸气化器 (2) 的气体混合物经蒸气加热管线 (4) 供入乙酸乙烯酯反应器 (5) 中。

[0060] 将离开乙酸乙烯酯反应器 (5) 的基本上由乙烯、乙酸、乙酸乙烯酯、水、二氧化碳、氧气和惰性气体如氮气和氩气组成的气体混合物经管线 (6) 供入第一蒸馏塔预脱水塔 (7) 中。预脱水塔 (7) 具有本身已知的设计。

[0061] 离开预脱水塔 (7) 顶部的气体混合物经管线 (8) 进入换热器中,在那里将其与经管线 (16) 进入并经管线 (10) 返回至预脱水塔 (7) 中的回流进行逆流热交换。所述气体混合物经管线 (11) 从换热器 (9) 进入水冷却的冷凝器 (12) 中,其中,该气体混合物被冷却至约 35°C 。此处液化的物料经管线 (13) 进入对其进行收集的容器 (14) 中。超过收集容器 (14) 中特定水平的那部分液体通过泵 (15) 经管线 (16)、换热器 (9) 和管线 (10) 泵送回预脱水塔 (7) 中。一段时间以后,在收集容器 (14) 中得到的冷凝液分离成两相 (17) 和 (18),其中将水相 (17) 经管线 (19) 排出,只将有机相 (18) 全部或部分作为反流经管线 (16)、换热器 (9) 和管线 (10) 泵送回预脱水塔 (7) 的顶部。

[0062] 在洗涤塔 (21) (循环气体洗涤器) 中通过经管线 (51) 供入的乙酸洗涤经管线 (20) 离开冷凝器 (12) 的气体混合物,并除去未冷凝的乙酸乙烯酯。将来自循环气体洗涤器 (21) 的塔底物分离,其中将子料流经管线 (22) 通过泵送循环以及在通过换热器 (23) 进行冷却的同时循环至循环气体洗涤器 (21) 的较低部分,所述塔底物的另一部分经管线 (24) 通过换热器 (25) 传送,在所述换热器中将塔底物加热到至少约 30°C 、优选 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 、特别是 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度。将以这种方式加热的塔底产物随后泵送回预脱水塔 (7) 的较低部分,优选在从该塔底部计算的第 2 至第 15 塔板处、更优选在第 5 至第 10 塔板处。

[0063] 将经管线 (26) 离开洗涤塔 (21) 的尾气或循环气体 (作为副产物形成的乙烯、未反应的氧气和 CO_2) 与经管线 (35) 供入的主要含有乙烯和附加的 CO_2 、惰性气体如氮气和氩气以及乙酸和少量的乙酸乙烯酯和乙酸乙酯的循环气体合并,通过循环气体压缩机 (27) 压缩,并经管线 (1) 和乙酸气化器 (2) 循环至反应器 (5) 中。部分所述循环气体作为废气经管线 (28) 除去,以排出惰性气体成分。通过管线 (29) 供入新鲜的乙烯,并通过管线 (30) 供入新鲜的氧气。

[0064] 在预脱水塔 (7) 的底部得到的液体主要含有乙酸乙烯酯、乙酸和水并包含几乎所有的乙酸乙酯,将该液体经管线 (31) 供入又被称为粗乙酸乙烯酯收集容器的容器 (32) 中,并在此减压,优选减压至 $0.02 \sim 0.2\text{MPa}$ 、特别是 $0.1 \sim 0.15\text{MPa}$ 的压力。在那里形成的主要含有乙烯和附加的 CO_2 、惰性气体如氮气和氩气以及有机成分如乙酸的循环气体经管线 (33) 排出,将其与经管线 (57) 供入的几乎具有相同组成的循环气体合并,并在循环气体压缩机 (34) 中压缩后,经管线 (35) 与来自循环气体洗涤器 (21) 的经管线 (26) 供入的循环气体合并。经管线 (36) 取出减压后在粗乙酸乙烯酯收集容器 (32) 中得到的有机相,并供入又被称为共沸蒸馏塔的第二蒸馏塔 (37) 中。

[0065] 来自第二蒸馏塔 (37) 的顶部的蒸气经管线 (38) 传送到冷凝器 (39) 中,并在那里冷凝。经管线 (40) 供入相分离器 (41) 中的冷凝液分离成经管线 (43) 取出的水相 (42) 和

与经管线 (58) 供入的有机相合并的有机相 (44)。在相分离器 (41) 中合并的有机相通过泵 (45) 排出。排出的部分有机相经管线 (46) 供入共沸蒸馏塔 (37) 的顶部,并在那里充当反流。未用作反流的那部分经管线 (47) 排出,并供入第三蒸馏塔 (48),即脱水塔中。从塔 (37) 底部上方的富集区经管线 (49) 排出经管线 (36) 供入塔 (37) 中的乙酸乙酯。来自塔 (37) 的塔底产物含有在乙酸乙烯酯处理过程中产生的几乎所有乙酸、不大于 10 重量%的水以及少量的高沸点物和聚合物和仅仅痕量的乙酸乙烯酯和乙酸乙酯。

[0066] 将乙酸水溶液从塔 (37) 的底部经管线 (50) 取出并分配。根据洗涤塔 (21) 的设计和所要洗涤的气体的温度,需要不同量的乙酸作为洗涤液体。在步骤 e) 中乙酸洗涤所需要的那部分经管线 (51) 和泵 (52) 供入洗涤塔 (21) 中。残留物经泵 (53) 和管线 (3) 供入乙酸气化器 (2) 中。新鲜乙酸以与所述反应中消耗的乙酸量相对应的量经管线 (54) 供入乙酸气化器 (2) 的顶部,并同时充当用于经管线 (3) 供入被回收的乙酸(又被称为循环乙酸)的洗涤溶液。

[0067] 如果来自收集容器 (14) 的有机相 (18) 并非全部用作预脱水塔 (7) 中的反流,则来自收集容器 (14) 的有机相 (18) 的残留物经管线 (55) 供入减压容器 (56) 中。在减压至 0.02 ~ 0.2MPa、优选 0.1 ~ 0.15MPa 过程中形成的循环气体经管线 (57) 排出,与经管线 (33) 供入的循环气体合并,并在通过循环气体压缩机 (34) 压缩后经管线 (35) 循环至所述过程中。

[0068] 在容器 (56) 中得到的液体经管线 (58) 供入相分离器 (41) 中,从那里将被合并的有机相部分作为反流经管线 (46) 供入共沸蒸馏塔 (37) 中,以及部分作为进料经管线 (47) 供入又被称为脱水塔的第三蒸馏塔 (48) 中。所述供入脱水塔的进料几乎不含乙酸。

[0069] 在来自塔 (48) 顶部的蒸气中存在的低沸点物和最终残留水经管线 (59) 移走,并从所述处理过程中排出。

[0070] 在塔 (48) 底部得到的几乎不含水的乙酸乙烯酯经管线 (60) 供入又被称为纯乙酸乙烯酯塔的第四蒸馏塔 (61) 中。来自该塔顶部的蒸气经管线 (62) 进入冷凝器 (63) 中。所得的冷凝液为不含乙酸乙酯的纯乙酸乙烯酯。该乙酸乙烯酯的非常小部分作为反流经管线 (64) 循环至塔 (61) 中。经管线 (65) 取出纯乙酸乙烯酯。来自塔 (61) 的含有少量乙酸乙酯、聚合物和高沸点物的塔底产物经管线 (66) 和泵 (67) 循环至塔 (37) 中。从所有高沸点物和聚合物最终循环到达的乙酸气化器 (2) 中经管线 (67) 取出子料流以排出聚合物。

[0071] 对于本发明处理方法而言重要的措施是将来自洗涤塔 (21) 的经加热的乙酸塔底物循环至预脱水塔 (7) 的较低部分,并且来自该洗涤塔的预先加热过的乙酸塔底物被再次加热。该措施令人惊讶地与多个优点有关。

[0072] 该措施使得所述气体成分、尤其是乙烯和二氧化碳的溶解度降低,所述气体成分存在于来自循环气体洗涤器的底部的流出物中,经第一蒸馏塔顶部排出,并在该过程的较早阶段返回至所述循环气体中。

[0073] 结果,在减压中得到较少的循环气体,该循环气体在循环气体压缩机 (34) 中以较低能耗被压缩,并返回至所述过程中。因此降低了循环气体压缩机的负荷。

[0074] 将来自洗涤塔 (21) 的经加热的乙酸塔底物供入预脱水塔 (7) 的较低部分可实现洗涤作用,并且将几乎所有的乙酸乙酯洗涤到预脱水塔 (7) 的塔底产物中,经该底部排出。只有非常少量的乙酸乙酯被携带到在收集容器 (14) 中收集的有机相 (18) 中。经管线 (55)

排出的料流因此几乎不含有任何乙酸乙酯。因此,与已知运行方式相比可以实现更大量的所述料流,结果降低了共沸蒸馏塔 (37) 的负荷,同样也进一步节约了能量。因此,与已知运行方式相比,所述共沸蒸馏塔可以以明显更低的回流比运行。

[0075] 同样地,与已知运行方式相比,更大量的水经预脱水塔 (7) 的顶部排出,结果可以增加在容器 (14) 中得到的水量。因此,可以更有效地经预脱水塔 (7) 除去水。因此在该过程的早期阶段更大程度地除去水,从而降低了较晚处理阶段的用于除水的负荷。

[0076] 此外,所有乙酸乙酯随着共沸蒸馏塔 (37) 的塔底物排出,以使得供入脱水塔 (48) 的进料和因此还供入纯乙酸乙烯酯塔 (61) 的进料基本上不含乙酸乙酯。因此可以避免在所述装置的这些部分中由于乙酸引起的腐蚀现象,以及可以使用较少量的耐腐蚀材料。避免纯乙酸乙烯酯塔 (61) 的进料中的乙酸内容物还可减少用于蒸馏分离纯乙酸乙烯酯的支出,因为从乙酸乙烯酯中除去残留的痕量乙酸是非常困难的。因此,可以以较低的能量输入和较低的回流比进行蒸馏以分离纯乙酸乙烯酯,这通常意味着可节约大量蒸气。

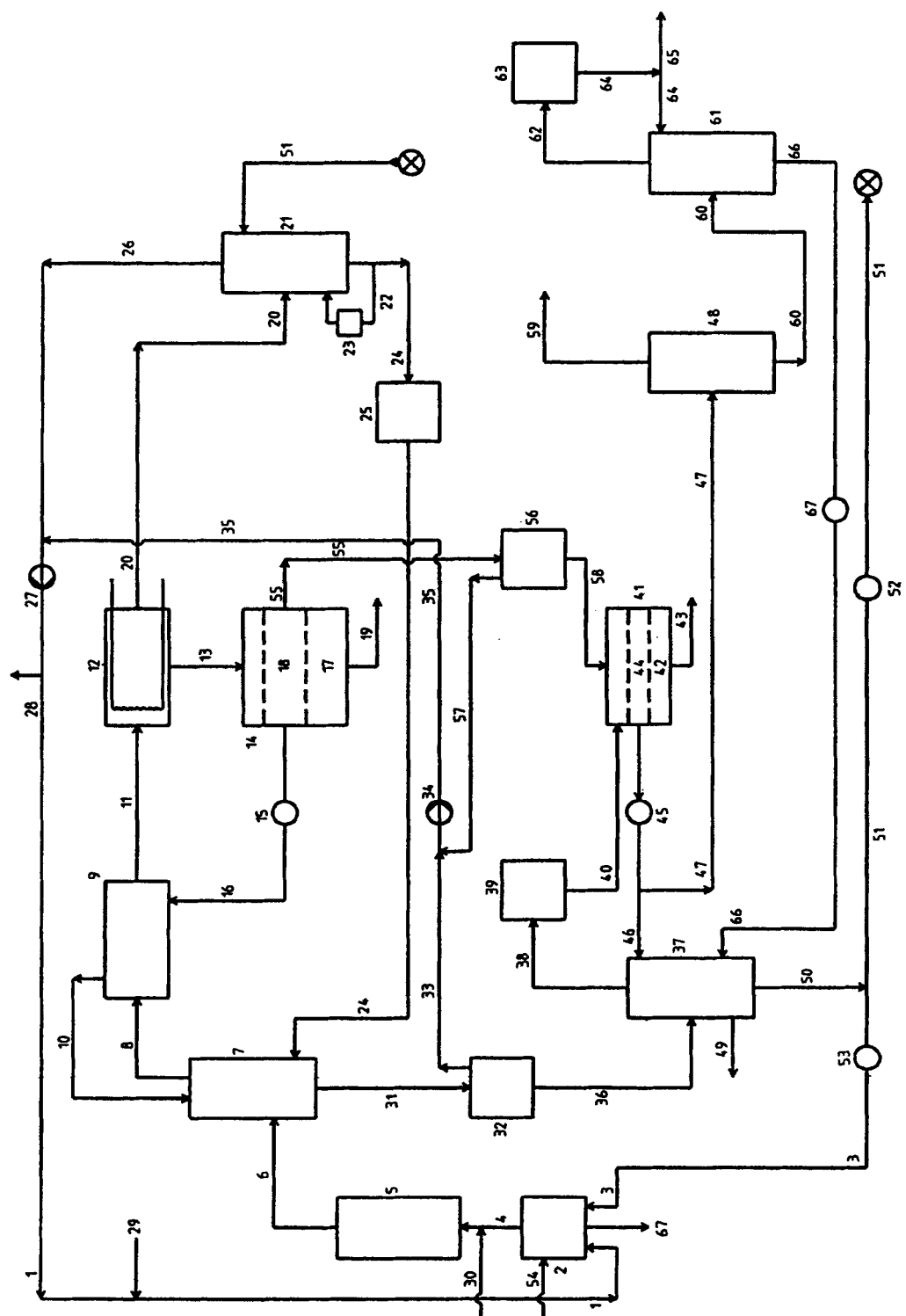


图 1